

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 3 部門第 3 区分
【発行日】平成 17 年 5 月 19 日 (2005.5.19)

【公開番号】特開 2000-264953 (P2000-264953A)
【公開日】平成 12 年 9 月 26 日 (2000.9.26)
【出願番号】特願 平 11-65706
【国際特許分類第 7 版】
C 0 8 G 59/40
【F I】
C 0 8 G 59/40

【手続補正書】
【提出日】平成 16 年 7 月 14 日 (2004.7.14)
【手続補正 1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項 1】

架橋剤としてカリックスアレン類を含有するエポキシ樹脂硬化性組成物であって、カリックスアレン類は、カリックスアレンの水酸基がカルボン酸エステル化、リン酸エステル化もしくはシリルエーテル化されたもののうちの少なくとも 1 種であることを特徴とするエポキシ樹脂硬化性組成物。

【請求項 2】

架橋剤としてカリックスアレン類を含有するエポキシ樹脂硬化性組成物であって、カリックスアレン類は、カリックスレゾルシンアレンとその水酸基がカルボン酸エステル化、リン酸エステル化もしくはシリルエーテル化されたもののうちの少なくとも 1 種であることを特徴とするエポキシ樹脂硬化性組成物。

【請求項 3】

触媒を含有する請求項 1 または 2 の組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のうちのいずれかの組成物が硬化されてなるエポキシ樹脂硬化物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0 0 0 4
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記のとおり課題を解決するものとして、第 1 には、架橋剤としてカリックスアレン類を含有するエポキシ樹脂硬化性組成物であって、カリックスアレン類は、カリックスアレンの水酸基がカルボン酸エステル化、リン酸エステル化もしくはシリルエーテル化されたもののうちの少なくとも 1 種であることを特徴とするエポキシ樹脂硬化性組成物を提供する。また、この出願の発明は、第 2 には、架橋剤としてカリックスアレン類を含有するエポキシ樹脂硬化性組成物であって、カリックスアレン類は、カリックスレゾルシンアレンと、その水酸基がカルボン酸エステル化、リン酸エステル化もしくはシリルエーテル化されたもののうちの少なくとも 1 種であることを特徴とするエポキシ樹脂硬化性組成物を提供する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

そして、この出願の発明は、第3には、触媒を含有する上記いずれかの組成物を提供し、第4には、以上いずれかの組成物により硬化されたエポキシ樹脂硬化物も提供する。

上記のとおりのカリックスアレン類は基本的には、フェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮合反応により合成された大環状分子である。この分子は、分子内に数多くの親水性の水酸基と疎水性のベンゼン骨格を有する環状化合物であることから、クラウンエーテルやシクロデキストリンに次ぐ、第3の包接機能を有する化合物として注目されている。そのために、これまでのカリックスアレン類およびその誘導体の合成や応用に関する研究は包接機能に関する研究が中心であった。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

添付した図面の図1～図4は、いずれもこの発明の架橋剤とビスフェノール型エポキシ樹脂との架橋硬化反応を模式的に例示したものである。架橋剤は、次のものを示している。

図1：カリックス〔4〕レゾルシンアレン

図2：p-メチルカリックス〔6〕アレン誘導体

図3：p-tert-ブチルカリックス〔8〕アレン誘導体

図4：カリックス〔4〕レゾルシンアレン誘導体。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

図2～図4の誘導体については、符号Xは、次のものを示している。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、カリックスアレン等の水酸基のカルボン酸エステル類を架橋剤に用いた場合には、その架橋構造と硬化物内に生成するエステル基に起因して、疎水性の良好なエポキシ樹脂硬化物を得ることができ、リン酸エステル類を架橋剤に用いた場合には、その架橋構造と硬化物内に生成するリン酸エステル基に起因して難燃性と疎水性の優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができることである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 7 】

比較例 1 p - メチルカリックス〔 6 〕アレン（ M C A ）を用いたビスフェノール型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のビスフェノール型エポキシ樹脂エピコート 8 2 8（ 0 . 1 9 g ; 1 . 0 m m o l ））、架橋剤として市販の p - メチルカリックス〔 6 〕アレン（ M C A ）（ 0 . 1 2 g ; 1 . 0 m m o l ）、および触媒テトラブチルホスホニウムブロミド（ T B P B ）（ 0 . 0 1 3 6 g ; 4 m o l % ）を約 3 0 m l の T H F に溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 1 8 0、1 9 0、2 0 0、2 1 0 および 2 2 0 で 4 時間加熱を行い、I R スペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、9 1、9 4、9 5、9 5 および 9 6 % であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と M C A との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに、1 8 0、1 9 0、2 0 0、2 1 0 および 2 2 0 で 4 時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度（ T g ）を、示差熱分析装置（ D S C ）を用いて測定した結果、それぞれ 1 8 3、1 9 6、2 1 0 および 2 1 2 であった。

比較例 2 M C A を用いたフェノールノボラック型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 D E N 4 3 1（ 0 . 1 7 6 g ; 1 . 0 m m o l ）、架橋剤 M C A（ 0 . 1 2 g ; 1 . 0 m m o l ）、および触媒 T B P B（ 0 . 0 1 3 6 g ; 4 m o l % ）を約 3 0 m l の T H F に溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し、2 0 0 で 4 時間加熱を行い、I R スペクトルにより、エポキシ基の反応率を求めると 9 5 % であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と M C A との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例 1 カリックス〔 4 〕レゾルシンアレン（ C R A ）を用いたビスフェノール型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のビスフェノール型エポキシ樹脂エピコート 8 2 8（ 0 . 1 9 g ; 1 . 0 m m o l ））、架橋剤として参考例 1 で合成した、カリックス〔 4 〕レゾルシンアレン（ C R A ）（ 0 . 6 8 1 g ; 1 . 0 m m o l ）、および触媒 T B P B（ 0 . 0 1 3 6 g ; 4 m o l % ）を約 1 0 m l のアセトンに溶かして硬化性組成物を調製した。この組成物溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 1 3 0、1 5 0、1 7 0 および 1 9 0 で 4 時間加熱を行い、I R スペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、7 5、8 1、8 1 および 8 5 % であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、ビスフェノール型エポキシ樹脂と C R A との架橋反応が硬化的に進行したことが確認された。

【 手続補正 8 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】削除

【補正の内容】

【 手続補正 9 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 9

【補正方法】削除

【補正の内容】

【 手続補正 1 0 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

実施例 2 MCA - Ac を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 828 (0.57 g ; 1.0 mmol)、架橋剤 MCA - Ac (0.16 g ; 1.0 mmol)、および触媒テトラフェニルホスホニウムブロミド (TPPB) (0.017 g ; 4 mol%) を約 3 ml のクロロホルムに溶かして硬化性組成物とした。この溶液を KBr にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 190、200、210 および 220 で 5 時間の加熱処理を行った。IR スペクトルでこの組成物のエポキシ基 (910 cm^{-1}) の反応率を求めると、反応率はそれぞれ 69、70、74 および 83% であった。また、それぞれの加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と MCA - Ac との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに 190、200、210 および 220 で 5 時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (T_g) を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ 107、114、129 および 135 であった。

実施例 3 BCA - Ac を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 828 (0.57 g ; 3.0 mmol)、架橋剤 BCA - Ac (0.613 g ; 3.0 mmol)、および触媒 TPPB (0.0503 g ; 4 mol%) を約 3 ml のクロロホルムに溶かして硬化性組成物とした。この溶液を KBr にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 190、200、210 および 220 で 6 時間の加熱処理を行った。IR スペクトルでこの組成物のエポキシ基の反応率を求めると、反応率はそれぞれ 50、56、70 および 70% であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と BCA - Ac との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに 190、200、210 および 220 で 6 時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (T_g) を、示差熱分析装置を用いて測定した結果、それぞれ 91、94、103 および 116 であった。

実施例 4 BCA - Bz を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 828 (0.57 g ; 3.0 mmol)、架橋剤 BCA - Bz (0.799 g ; 3.0 mmol)、および触媒 TPPB (0.0503 g ; 4 mol%) を約 3 ml のクロロホルムに溶かした。この溶液を KBr にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 190、200、210 および 220 で 6 時間加熱処理を行い、IR スペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、62、65、76 および 76% であった。また、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と BCA - Bz との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例 5 BCA - Ac および BCA の混合物を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 828 (0.19 g ; 1.0 mmol)、架橋剤として BCA - Ac および BCA (エステル基および水酸基がエポキシ基と等モルに調整)、および触媒テトラブチルホスホニウムブロミド (TBPB) (0.014 g ; 4 mol%) を約 30 ml のクロロホルムに溶かし、この溶液を KBr にキャストしてフィルムを作成し、200 で 4 時間の加熱処理を行った。BCA - Ac / BCA の混合比がそれぞれ 0 / 100、30 / 70、50 / 50、70 / 30、100 / 0 の場合反応率を IR スペクトルより求めると、反応率はそれぞれ 93、99、66、55 および 35% であった。また、それぞれの加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と BCA - Ac / BCA の混合物との架橋・硬化反応が効果的に進行したことが確認された。さらに BCA - Ac / BCA の混合比がそれぞれ 0 / 100、30 / 70、50 / 50、70 / 30 および 100 / 0 の架橋フィルムのガラス転移温度 (T_g) 測定した結果、それぞれ 195、167、149、140 および 128 であった。

実施例 6 MCA - Ac を用いたノボラック型エポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂 DEM 431 (0.176 g ; 1.0 mmol)、架橋剤 MCA -

Ac (0 . 1 6 2 g ; 1 . 0 m m o l) および触媒テトラフェニルホスホニウムブロミド (T P P B) (0 . 0 1 7 g ; 4 m m o l %) を約 3 m l のクロロホルムに溶かした。この溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 1 9 0、2 0 0、2 1 0 および 2 2 0 で 6 時間の加熱処理を行った。I R スペクトルでこの組成物のエポキシ基 (910 cm^{-1}) の反応率を求めると、反応率はそれぞれ 6 1、7 4、7 5 および 7 6 % であった。また、それぞれの加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と M C A - A c との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。さらに 1 9 0、2 0 0、2 1 0 および 2 2 0 で 6 時間の加熱処理を行った後の架橋フィルムのガラス転移温度 (T g) を測定した結果、それぞれ 1 1 9、1 2 3、1 2 5 および 1 2 6 であった。

実施例 7 M C A - T M S を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 8 2 8 (0 . 0 4 2 g ; 2 . 5 m m o l)、架橋剤 M C A - T M S (0 . 4 8 g ; 2 . 5 m m o l)、および触媒 T P P B (0 . 0 4 2 g ; 5 m o l %) を約 3 m l のクロロホルムに溶かした。この組成物溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し、それぞれ 1 9 0 および 2 1 0 で 4 時間の加熱処理を行い、I R スペクトルにより、エポキシ基のそれぞれの反応率を求めると、8 7 および 9 0 % であった。また、硬化物のガラス転移温度 (T g) はそれぞれ 1 2 3 および 1 2 7 であった。さらにまた、加熱処理後のフィルムはいずれの溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と M C A - T M S との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例 8 M C A - D P P を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 8 2 8 (0 . 1 8 6 g ; 1 . 0 m m o l)、架橋剤 M C A - D P P (0 . 3 2 1 g ; 1 . 0 m m o l)、および触媒 T P P C (0 . 0 1 5 g ; 4 m o l %) を約 5 0 m l のクロロホルムに溶かした。この組成物溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し 2 1 0 で 7 時間の加熱処理を行った。加熱処理後のフィルムは溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と M C A - D P P との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

実施例 9 M C A - D P P₅₆ を用いたエポキシ樹脂の組成物とその架橋反応

市販のエポキシ樹脂エピコート 8 2 8 (0 . 1 8 6 g ; 1 . 0 m m o l)、架橋剤 M C A - D P P₅₆ (0 . 2 3 3 g ; 1 . 0 m m o l)、および触媒 T P P C (0 . 0 1 5 g ; 4 m o l %) を約 5 0 m l のクロロホルムに溶かした。この組成物溶液を K B r にキャストしてフィルムを作成し 2 1 0 で 7 時間の加熱を行った。加熱処理後のフィルムは溶媒にも不溶となったことから、エポキシ樹脂と M C A - D P P との架橋反応が効果的に進行したことが確認された。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 カリックス〔4〕レゾルシンアレンの架橋反応を模式的に示した図である。

【図 2】 p - メチルカリックス〔6〕アレン誘導体の架橋反応を模式的に示した図である。

【図 3】 p - t e r t - ブチルカリックス〔8〕アレン誘導体の架橋反応を模式的に示した図である。

【図 4】 カリックス〔4〕レゾルシンアレンの架橋反応を模式的に示した図である。

【手続補正 1 2】

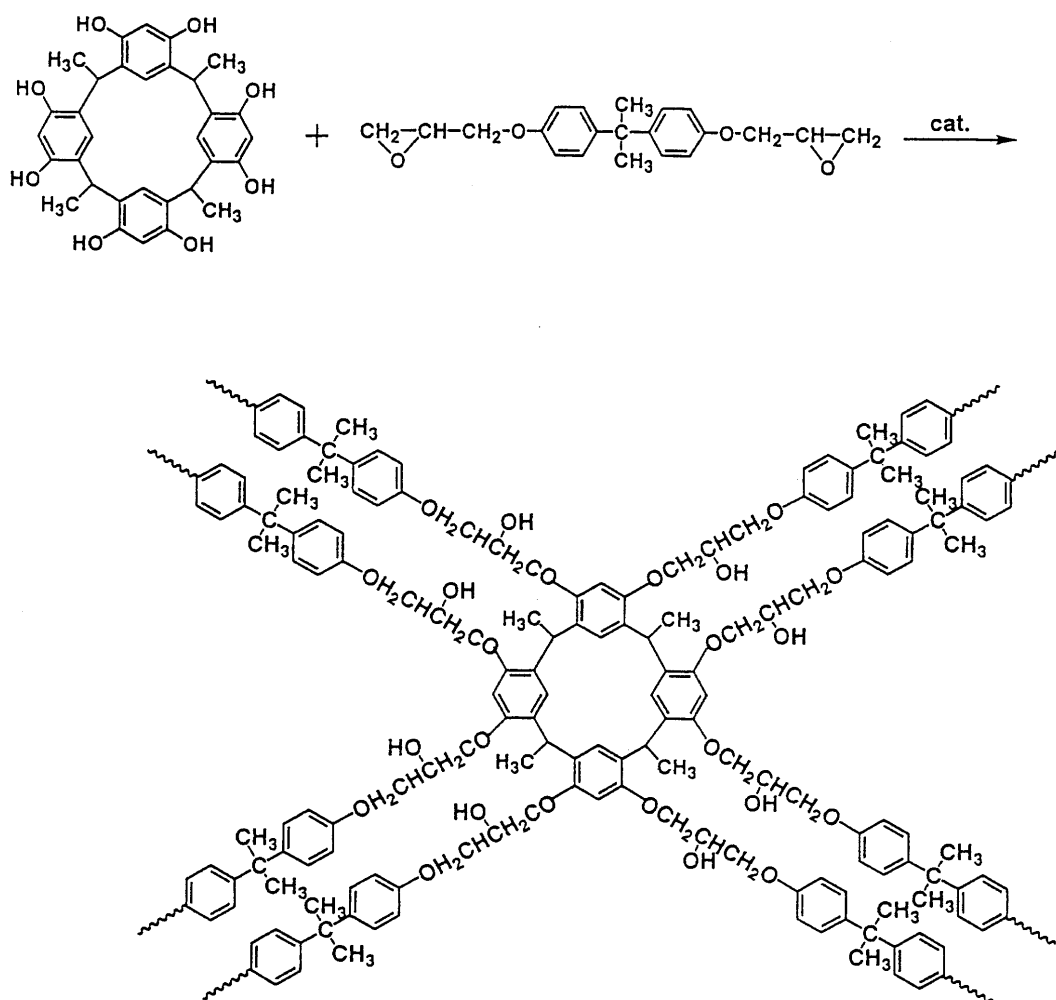
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1】



【手続補正 1 3】

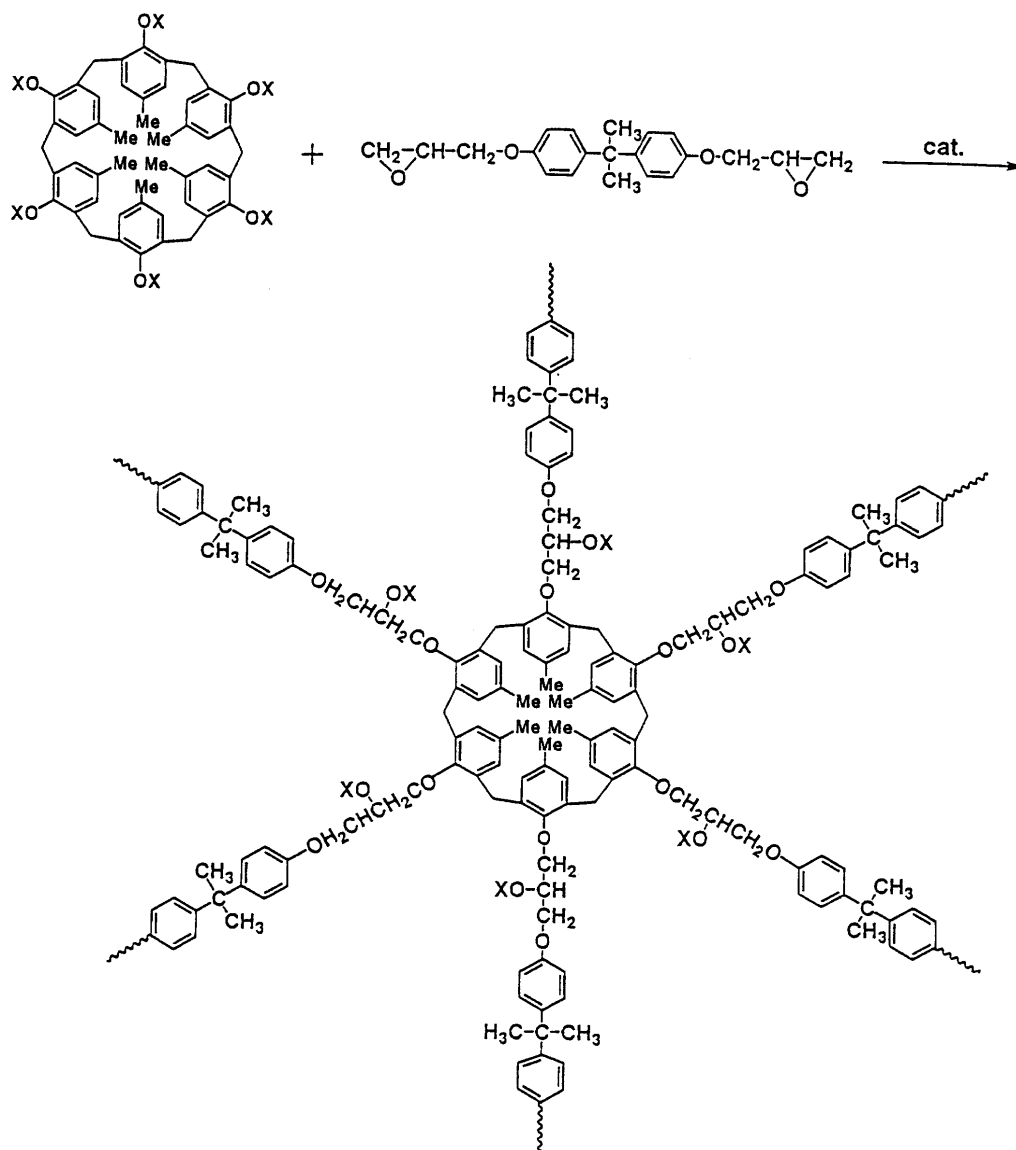
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 2 】



【 手続補正 1 4 】

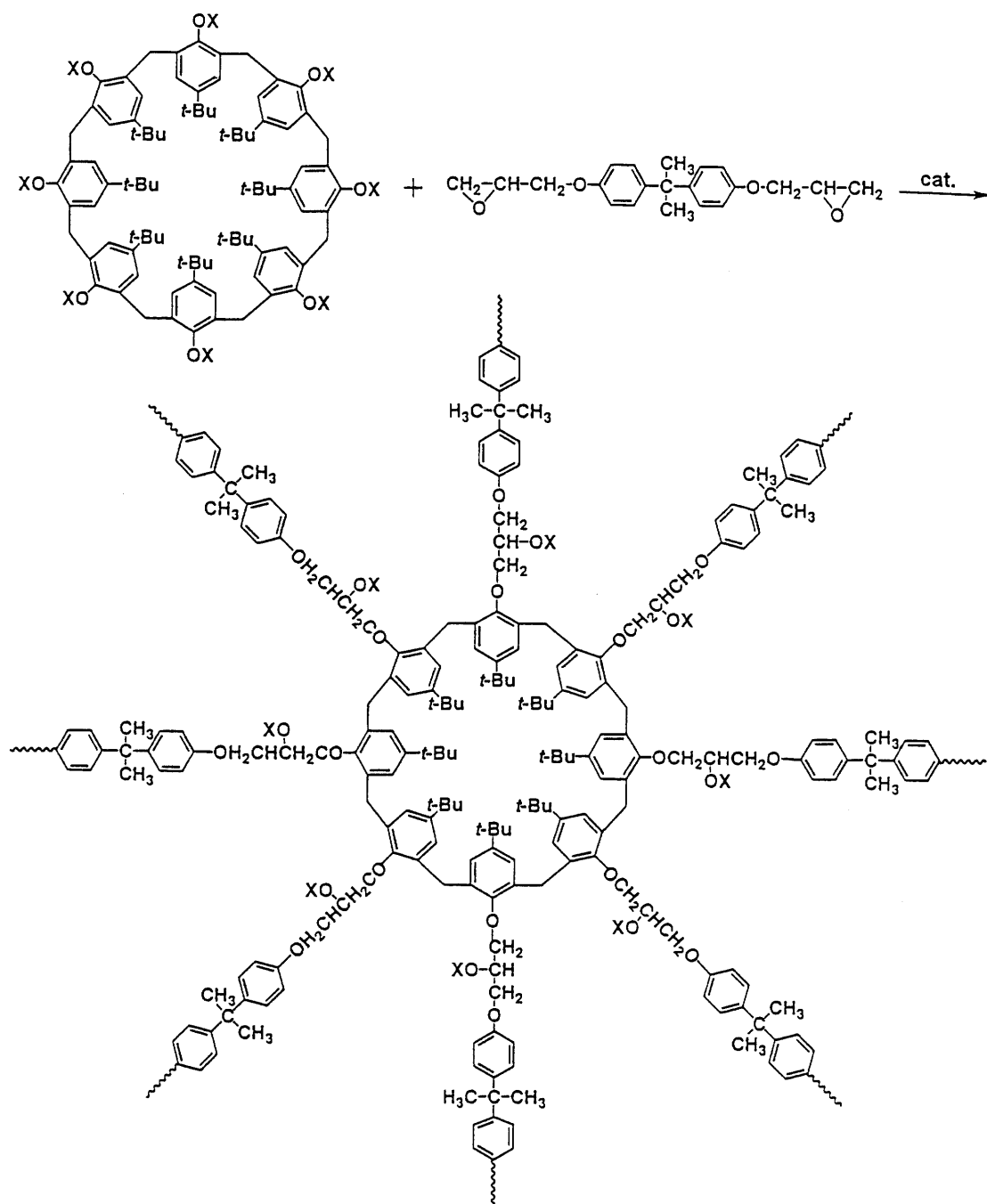
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 図 3 】



【 手続補正 1 5 】

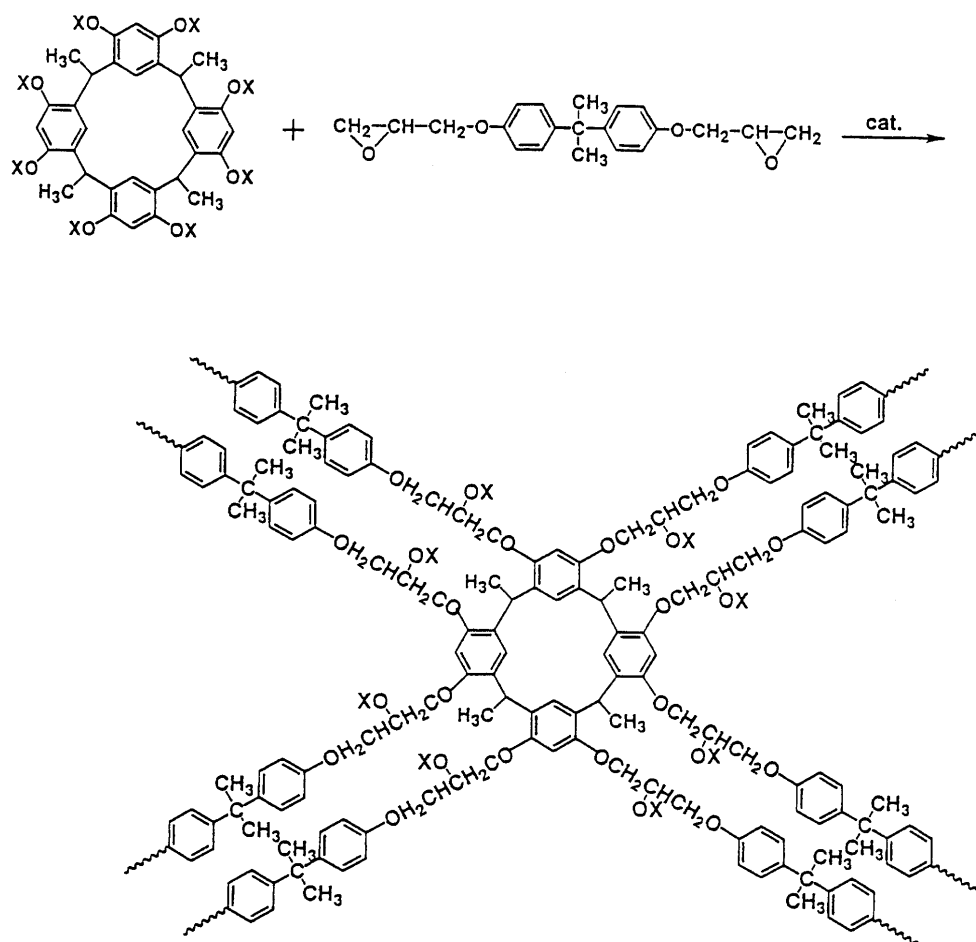
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 図 4 】



【 手続補正 1 6 】

【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 5

【 補正方法 】 削除

【 補正の内容 】

【 手続補正 1 7 】

【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 6

【 補正方法 】 削除

【 補正の内容 】